

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA



Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálů a technologií pro automobily



Automobilové akumulátory a jejich recyklace Car battery recycling

Bakalářská práce
Bachelor's thesis

Autor práce:
Author

Petr Ježíšek

Vedoucí práce:
Supervisor

doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.

Ostrava 2018

Zadání bakalářské práce

Student:

Petr Ježíšek

Studijní program:

B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911R034 Materiály a technologie pro automobilový průmysl

Téma:

Automobilové akumulátory a jejich recyklace.
Car battery recycling.

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl práce.
2. Vypracování literární rešerše z domácí a zahraniční literatury k dané problematice.
3. Popis známých postupů při recyklaci automobilových akumulátorů.
4. Posouzení technologických, ekonomických a ekologických možností recyklace akumulátorů.
5. Závěr – celkové hodnocení, perspektivy.

Seznam doporučené odborné literatury:

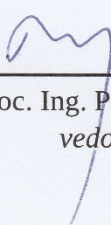
- [1] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha, 2000. ISBN 80-85920-72-7
- [2] BOŽEK, F., URBAN, R., ZEMÁNEK, Z. Recyklace. MoraviaTisk Vyškov, Vyškov, 2003. 238 s. ISBN 80-238-9919-8
- [3] KRIŠTOFOVÁ, D. Recyklace ušlechtilých kovů. Ostrava 2001.
- [4] HAVLÍK, T., DEMETER, P. Recyklácia použitých prenosových baterií a akumulátorov. Slovensko, 2009, 190 s. ISBN 978-80-89284-27-6
- [5] Rewas 2008, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean technology. ISBN 978-0-87339-726-1

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

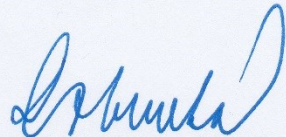
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 30.04.2018


doc. Ing. Petr Tomčík, Ph.D.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

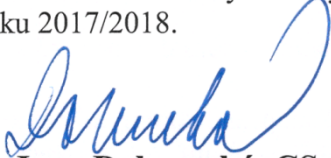
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ведо́мí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ведо́мí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 24.3.2018

..... Petr Jerišek
podpis (jméno a příjmení studenta)

PODĚKOVÁNÍ

Tato bakalářská práce byla řešena v rámci projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Chtěl bych také poděkovat firmě Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. za umožnění exkurze a za technologické rady ohledně recyklace olověných akumulátorů.

Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří mi byli nápomocni při psaní této bakalářské práce, zejména vedoucí práce doc. Ing. Silvií Brožové, Ph.D., za podporu a odbornou pomoc při řešení dané problematiky.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá automobilovými akumulátory a jejich recyklací. Charakterizuje jednotlivé typy, možnosti použití a výrobu. Je vypracován literární rozbor z domácí i zahraniční literatury k problematice recyklace akumulátorů. Popisuje známé postupy používané při recyklaci akumulátorů. Také se zde posuzují technologické, ekonomické a ekologické možnosti recyklace automobilových akumulátorů.

Klíčova slova: recyklace, automobilový akumulátor, technologie

Abstrakt

This bachelor thesis deals with automotive accumulators and their recycling. It characterizes individual types, uses and production. A literary analysis of domestic and foreign literature on the issue of battery recycling is developed. Describes known procedures used to recycle batteries. It also assesses the technological, economic and ecological possibilities of recycling automobile accumulators.

Keywords: recycling, automobile accumulator, technology

Obsah

Úvod.....	1
1 Pojem recyklace.....	2
2 Literární rešerše z domácí a zahraniční literatury	3
2.1 Recyklace olověných akumulátorů.....	3
2.2 Recyklace nikl-kadmiových akumulátorů	4
3 Popis známých postupů při recyklaci automobilových akumulátorů.....	5
3.1 Pojem akumulátor.....	5
3.2 Typy akumulátorů.....	7
3.3 Konstrukce Alkalických akumulátorů	8
3.3.1 Recyklace alkalických nikl-kadmiových akumulátorů	11
3.4 Konstrukce olověných akumulátorů	12
3.4.1 Recyklace olověných akumulátorů v Kovohutí Příbram nástupnická, a. s.....	17
4 Ekologické hledisko	23
5 Ekonomické hledisko	24
6 Praktická část	25
Závěr.....	31
Použitá literatura.....	32
Seznam obrázků, grafu a tabulek	35

Úvod

Akumulátory a baterie jsou jedním z nejvýznamnějších faktorů, které zatěžují odpad těžkými kovy. Mnohé země EU zakazují dovoz nebo výrobu suchých galvanických článků s nadlimitním obsahem škodlivin. V České republice je problematika suchých galvanických článků řízena platnou legislativou. Je třeba dostatečně informovat odbornou veřejnost. Stát musí podpořit sběr a recyklaci ekonomicky i legislativně. Recyklace olověných odpadů, z nichž nejpodstatnější část tvoří vyřazené akumulátory, je vždy vysoce náročná záležitost. Ukazatelem vyjadřujícím stupeň recyklace akumulátorů je jejich „návrtnost k recyklaci“ tj. procentní podíl. Firma Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. je v ČR jediným zpracovatelem odpadů olova, cínu a antimonu recyklací. Podnik vybudoval novou recyklační technologii, která v zásadě řeší hlavní problém recyklace, zejména vyřazené automobilové akumulátory. Olovo patří z hlediska nebezpečnosti spolu s kadmíem a rtutí k silně rizikovým kovům, vyznačuje se kumulativními účinky v lidském organismu se všemi negativními důsledky. Je tudíž nezbytná bezpečná recyklace automobilových akumulátorů.

2 Literární rešerše z domácí a zahraniční literatury

Recyklací automobilových akumulátorů se světové firmy zabývají již více než 50 let. Řeší tím problematiku spojenou s rozvojem automobilového průmyslu a tím spojenou nutností zpracovávat použité automobily.

2.1 Recyklace olověných akumulátorů

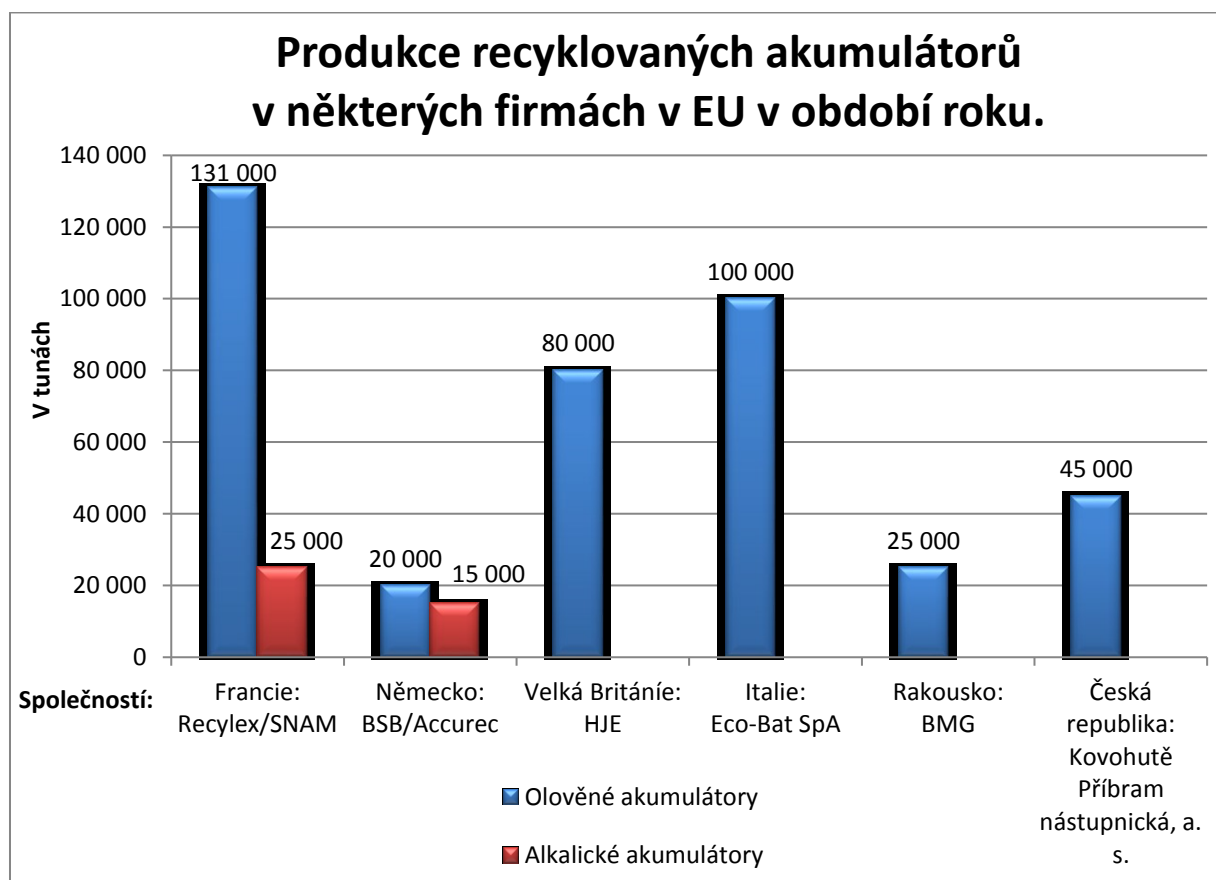
Podniky, které pracují s olověnými akumulátory na jejich recyklaci a tak na obnovu základních materiálů je o poznání víc oproti firmám na recyklaci Ni-Cd akumulátorů.

Firma BSB Recycling GmbH sídlí v Německu a přeměňuje také olověné akumulátory na základní suroviny. Recykluje 20 000 tun produktu za rok. Patří v Evropě mezi nejlepší společnosti, která z recyklovaného materiálu vyrábí vysoce kvalitní polypropylenové složky. Dále ve Francii je firma Recylex, která patří mezi největší výrobce v Evropě. Podnik využívá své 100 leté zkušenosti s recyklací olověných akumulátorů, což napomáhá k více než 131 000 tun recyklovaných baterií. Ve Velké Británii je podnik H. J. Enthoven and Sons (HJE), který recykluje olověné akumulátory v rotační peci. Jejich maximální kapacita za rok je 150 000 tun, ale průměrně se využije 80 000 tun. Eco-Bat S.p.A je firma v Itálii, která má závody na dvou místech v Campanii a v Lombardii a dokáže recyklovat 100 000 tun olověných akumulátorů za rok. Sekundární složkou je olověný akumulátor a to až z 96% z celkové produkce. V Rakousku mají společnost BMG Metall and Recycling GmbH, která prošla v poslední době modernizací a recykluje především akumulátory, ale také jiný odpad obsahující olovo. Její produkce za rok je okolo 25 000 tun. Zpracovatelský závod v Miasteczko v Polsku zpracuje 24 000 tun olova za rok. Ve Španělsku je firma Metallurgica de Gormaz pro recyklaci olověných akumulátorů, která recykluje v průměru 40 000 tun za rok. GNB Technologies je závod v USA v Columbusu, která zpracovává vyřazené akumulátory a jejich roční produkce je kolem 85 000 tun za rok. Používá technologii zpracování, ve které nedochází k úniku emisí, protože recyklace probíhá v uzavřeném systému. Další firmou v USA je Exide a její roční produkce akumulátorů činí kolem 87 000 tun. V České republice je největší firma na recyklaci olověných akumulátorů Kovohutě Příbram nástupnická, a. s., která za rok recykluje 45 000 tun nebezpečného odpadu. Dělá to pomocí šachtové pece a až 80% tvoří olověné akumulátory z celkové vsázky. [8-10, 16]

2.2 Recyklace nikl-kadmiových akumulátorů

Podniků pro recyklaci nikl-kadmiových akumulátorů v Evropě není mnoho. Jen pár jich je, které se zabývají recyklací až na základní složky.

Společnost Accurec od roku 1995 v Německu recykluje alkalické baterie, kolem 15 000 tun ročně. Pomocí rotační pece, do které se nasypou baterie a při 600°C se začne odpařovat plast a elektrolyt aniž by došlo ke změně stavu kovových částí. V roce 2009 zahájila činnost recyklace alkalických baterií společnost SNAM ve Francii, která může recyklovat až 25 000 tun ročně. Další firmou je SAFT NIFE, která je ve Švédsku a je součástí firmy Accurec. V České republice se touto problematikou zabývá od roku 1993 společnost NIMETAL, která je v Tursku ležící 10 km severně od Prahy, ale jejím úkolem je pouze demontáž akumulátorů a její rozdělení na díly, které jsou potom dodávány jiným firmám například do společnosti SNAM ve Francii na další zpracování. Grafické znázornění produkce vybraných firem pro recyklaci nikl-kadmiových a olověných akumulátorů, můžeme vidět v grafu 2.1. [6,7,14,15]



Graf 2.1 – Produkce v některých firmách EU v období roku [6-10]

3 Popis známých postupů při recyklaci automobilových akumulátorů

Technologie zpracování recyklace olověných a nikl-kadmiových akumulátorů je různá. Liší se zvláště pro tyto dva druhy akumulátorů a k tomu některé podniky mají dokonce odlišné postupy recyklace pro olověnou, nebo nikl-kadmiovou baterii. Odlišné procesy jsou v rozbíjení akumulátorů, který se buď rozbije o zem gravitací, rozdrčením v rotačním drtiči, nebo například vložením do pece. Další procesy spočívají v odstraňování elektrolytu, který se může odsát, vylít nebo vypařit a poté se může dále zpracovávat. Další metody se liší ve zpracování tavení v různých pecích například: tavení v kotli, atmosférické peci, rotační peci, bubnové peci nebo v šachtové peci. Podrobněji se tímto tématem budeme zabývat v další části této bakalářské práce.

3.1 Pojem akumulátor

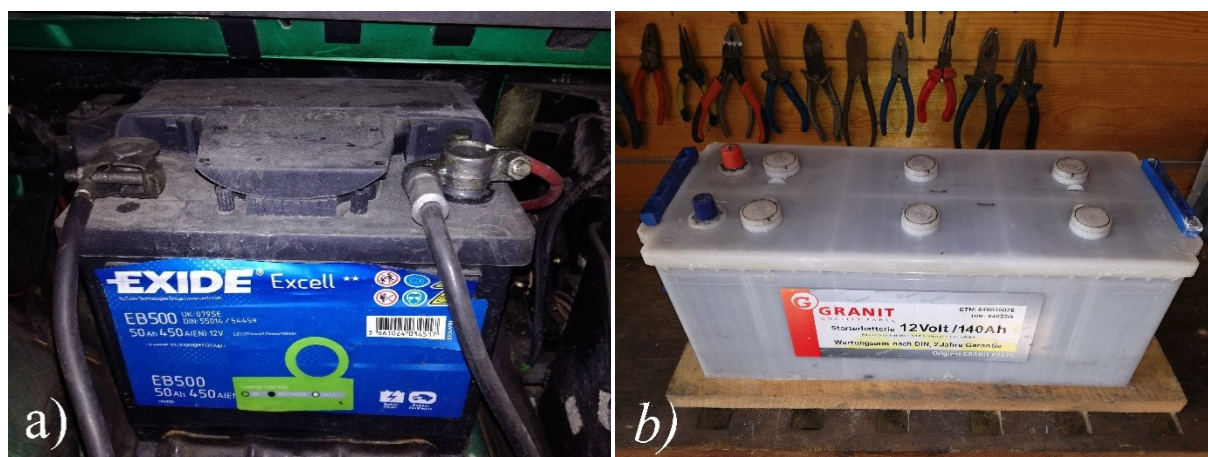
Z historického pohledu můžeme akumulátor označit, jako první elektrický článek, který vznikl před více než 2000 lety. Tato baterie z hliněné nádoby, ve které byl roztok z octu, do kterého vedla železná tyč, která byla obklopena měděným válcem byla nazývána „baterie z Bagdádu“. Hlavní historie akumulátorů začíná až v 17. a 18. století, kdy byla používána a zkoumána elektřina. Představitelé Luigi Galvani (1737-1798) a Alessandro Volta (1745-1827) od nich pochází názvy, které používáme také v dnešní době například název galvanický článek a volt. V roce 1800 objevil Volta první akumulátor, který se skládal ze střídavě navrstvených zinkových a měděných desek, mezi kterými byly izolované hadříky napuštěné v kyselině. V roce 1802 Dr. William Cruickshank vyrobil první akumulátor pro sériovou výrobu. Do dřevěné bedny umístil po vrstvě měděné a zinkové listy stejné velikosti, které naplnil solankou a bednu utěsnil cementem. Vždy to byly primární články, které nešly znovu nabít. V roce 1859 Gaston Planté použil zředěnou kyselinu sírovou u olověných vodivých desek, tak vznikl první sekundární akumulátor, který se dá znovu dobít a používáme ho dodnes. A v roce 1899 si nechal patentovat první nikl-kadmiový akumulátor Švéd Waldmar Junger. [11-13]

Akumulátor, akumuluje, hromadí elektrickou energii a od toho je název akumulátor. Akumulátor je zdroj stejnosměrného elektrického proudu. Jsou to sekundární galvanické články, které se musí skládat, aby mohly fungovat z minimálně tří reaktantů. Jeden reaktant je kladná elektroda, neboli anoda, druhý reaktant tvoří prostředí například u olověných akumulátorů roztok kyseliny sírové a vody, třetím reaktantem je záporná elektroda neboli katoda. Kapacita se udává v ampérhodinách [Ah] a je to schopnost akumulátorů, která dodává určitou hodnotu elektrické energie za určitý čas, do snížení napětí na minimální možnou hodnotu. Například olověný akumulátor o kapacitě $C_{10} = 50 \text{ Ah}$, dokáže dodávat proud o velikosti 5A po dobu 10 hodin. Což je vyjádřeno ze vztahu (3.1). Kde C_N je kapacita, I_v je vybíjecí proud a t_v je doba vybíjení.

Vztah (3.1) - Vypočet kapacity

$$C_N = I_v \cdot t_v [\text{Ah; A, h}]$$

Napětí jednoho článku je malé většinou okolo 1,2 až 2 V podle typu akumulátoru. Nejčastější automobilová baterie (obr. 3.1) má 12 V a tak je sestavena z šesti článků. Při vybíjení jde elektrický proud, od záporné elektrody, ke kladné elektrodě a u toho dochází k přeměně chemické energie na elektrickou tak dlouho, pokud nejsou všechny aktivní hmoty reaktantu spotřebované. Při nabíjení elektrický proud jde od kladné elektrody k záporné elektrodě a u toho se aktivní hmoty reaktantu znovu obnoví. [13]



Obr. 3.1 – 12 V olověné akumulátory

a) akumulátor, který je v automobilu Škoda Felicie b) akumulátor, který je používán v traktoru Zetor 25

3.2 Typy akumulátorů

Akumulátory můžeme rozdělit podle typu na:

Údržbové

Údržbový akumulátor je nejstarší a nejběžnější. Poznáme ho tak, že na víku má našroubované zátky, které jsou ke kontrole hladiny elektrolytu a k dolívání destilované vody. [14]

Bezúdržbové

Jsou to akumulátory, které nemají klasické šroubovací ventily pro dolévání, ale mají přetlakovou pojistku, kdyby se uvnitř baterie nahromadilo větší množství plynu. Do těchto řadíme tyto technologie AGM, GEL a EFB. [17]

Technologie AGM

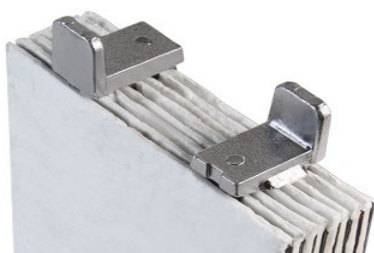
Elektrolyt je vázán v netkané tkanině ze skelných vláken v tzv. separátoru (Obr. 3.2), který odděluje prostor mezi kladnou a zápornou elektrodou. Mají rychlejší nabíjení, jsou výkonné, odolné proti vytečení elektrolytu a otřesům. Také jsou vhodné pro auta se systémy Start Stop. [17]

Technologie GEL

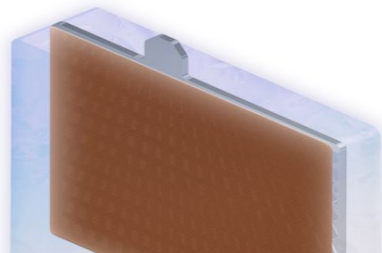
Technologie GEL elektrolyt je vázán v křemičitém gelu, ale ne v separátoru a můžeme ho vidět na obrázku 3.3. Mají nižší citlivost na vyšší provozní teploty, jsou odolné proti vytečení, možnost umístění i v náklonu a jsou velmi výkonné. [17]

Technologie EFB

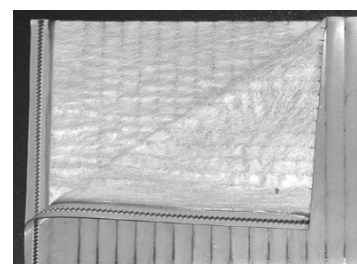
Která má speciální separátor z polyesterového vlákna se silnějšími deskami elektrod Obr. 3.4. Tato technologie je určena především pro vozidla Start Stop, kde dochází k cyklickému zatížení při vypínání a zapínání motoru. Je odolná proti vytečení elektrolytu a proti otřesům. [17]



Obr. 3.2 – Technologie AGM [18]



Obr. 3.3 – Technologie GEL [18]



Obr. 3.4 – Technologie EFB [18]

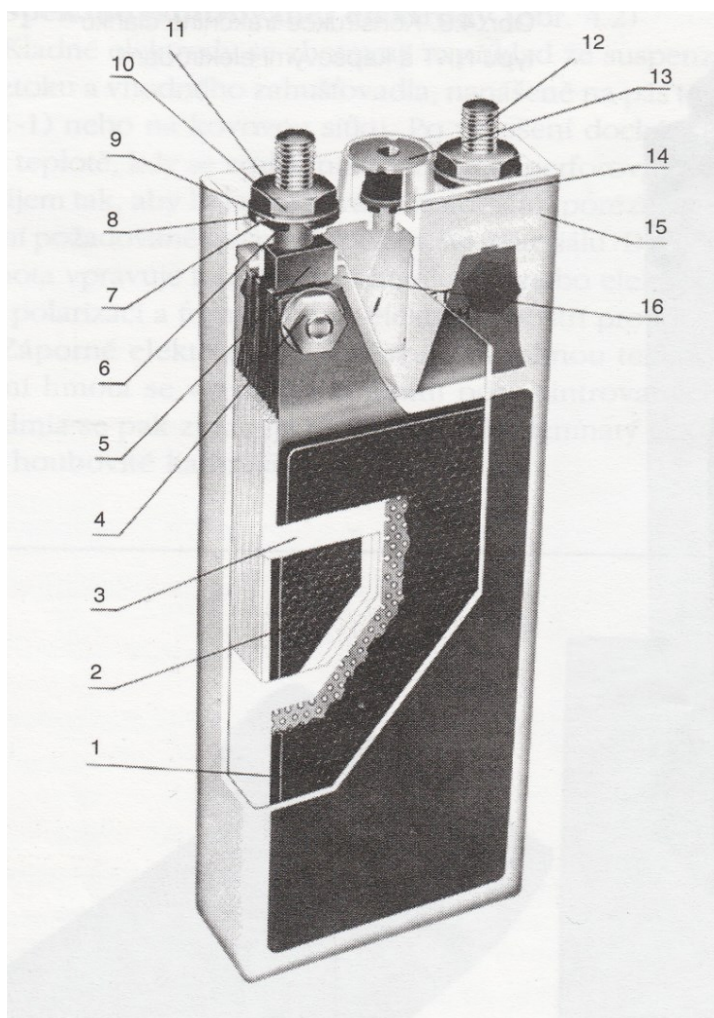
3.3 Konstrukce Alkalických akumulátorů

Všechny alkalické akumulátory používají elektrolyt, kterým je vodný roztok hydroxidu alkalického kovu (hydroxid draselný nebo sodný). Svou konstrukcí jsou uzpůsobeny k dlouhodobé výdrži deset až dvacet let, oproti olověným akumulátorům, kde se to pohybuje na pět až na deset let. V současnosti jsou tyto akumulátory nejspolehlivější na trhu. Podle použitých aktivních hmot kladných a záporných elektrod dělíme je na nikl-kadmiové (Ni-Cd), které jsou nejrozšířenější. Nikl-železné (Ni-Fe), které mají dlouhou životnost a dále: Nikl-metalhydridové (Ni-MH), nikl-zinkové (Ni-Zn), nikl-vodíkové (Ni-H), stříbro-zinkové (Ag-Zn) a stříbro-kadmiové (Ag-Cd). [14, 19]

Nikl-kadmiové akumulátory jsou v současné době nejrozšířenější ze všech alkalických akumulátorů. Používají se v letadlech, v lodi, ve vlacích jako záložní zdroj a jako trakční baterie elektromobilu atd. Konstrukci Ni-Cd akumulátoru můžeme vidět na obr. 3.5.

Legenda:

1. Záporná elektroda
2. Kladná elektroda
3. Separátor
4. Matice svorníku
5. Kladný pólový vývod
6. Těsnění
7. Průchodka
8. Krytka těsnění
9. Podložka matice
10. Matice + kladný pól
11. Víko článku
12. Záporný pólový vývod
13. Víko ventilu
14. Těsnění
15. Článeková nádoba
16. Krytka elektrod



Obr. 3.5 – Konstrukce Ni-Cd akumulátoru [14]

Akumulátorové nádoby

V omezeném množství jsou ještě z nádob, které jsou z poniklovaného plechu, ale mezi články a nádobou je bateriový dřevěný nosič nebo polyetylenová izolace. V dnešní době se už přechází na nádoby z plastů, z polyamidu, polystyrénu, polyetylenu, polyvinylchloridu a polypropylénu. Dělají se pro jednotlivé články, nebo jako více článkové komory. [20]

Zátky a ventily

Zátky a ventily brání dalším tělesům, či pár vniknout do článku a opačně zpomalují odpaření do ovzduší. Máme i speciální zátky, bezpečnosti nebo s katalyzátorem, pro rekombinaci plynu, konstruované jsou podobně jako zátky u olověných akumulátorů. [20]

Pólové vývody a spojky

Pólové vývody a spojky se tvoří z ocelových poniklovaných svorníků. Pokud je nádoba kovová, tak se musí oddělit izolačními průchodkami. Články jsou pomocí ocelovými, či měděnými poniklovanými spojkami spojené. [20]

Aktivní hmoty elektrod

Používáme kladné a záporné hmoty v prášku, které jsou uzavřené do jemně perforovaných ocelových pásků, aby zprostředkovaly přenos elektrické energie. Kladná aktivní hmota je tmavě zelená a převážně ji tvoří hydroxid niklu, můžeme ji vidět na Obr. 3.6. Pro zlepšení elektrické vodivosti obsahuje např. nějaké množství práškového grafitu a dalších přísad, které stabilizují elektrochemické vlastnosti. Záporná aktivní hmota je tmavě hnědá a je z oxidu nebo hydroxidu kadmnatého (Obr. 3.7). Také obsahuje určité množství oxidů železa pro antiaglomerační vlastnosti, které zamezují slinutí kadmiové houby, když akumulátor běží. [20]



Obr. 3.6 – Kladná aktivní hmota [21]



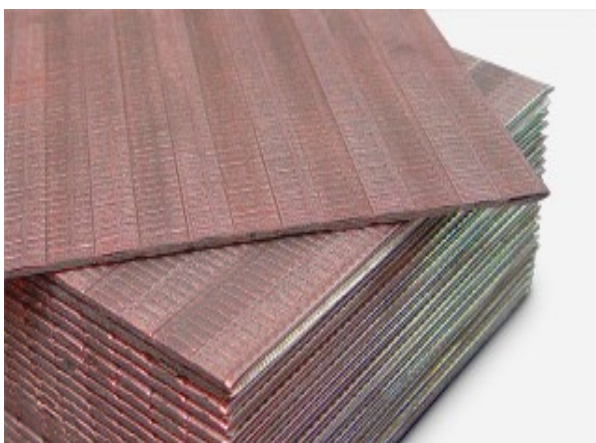
Obr. 3.7 – Záporná aktivní hmota [21]

Elektrody

Trubkové elektrody se vyrábějí pouze kladné. Obsahují slisovanou aktivní hmotu a jsou vytvořeny ze spirálově stočeného, jemně perforovaného poniklovaného ocelového pásu, který je zajištěn proti roztáčení navlečením kovových kroužků. Dále jsou vedle sebe zalisované do rámu s proudovým praporcem. Kapsové elektrody se dělají, jako kladné, které můžeme vidět na obrázku 3.8 nebo záporné (Obr. 3.9) a slisovaná aktivní hmota je uzavřena mezi dva jemně perforované a pro kladné elektrody, poniklované ocelové pásy. Dále ocelové pásy jsou uzavřené po obou koncích lemem a dále jsou nastříhané a zalisované do rámu. Plastem spojené elektrody mají nanesenou aktivní hmotu na proudovém kolektoru z perforovaného železného plechu a zpevněné skeletem. Sintrové elektrody jsou, jak kladné, tak i záporné a tvoří se ze suspenze práškového niklu, nanесeny na pás tenkého perforovaného plechu nebo jemné kovové síťky. [20]



Obr. 3.8 – Kapsová kladná elektroda [21]



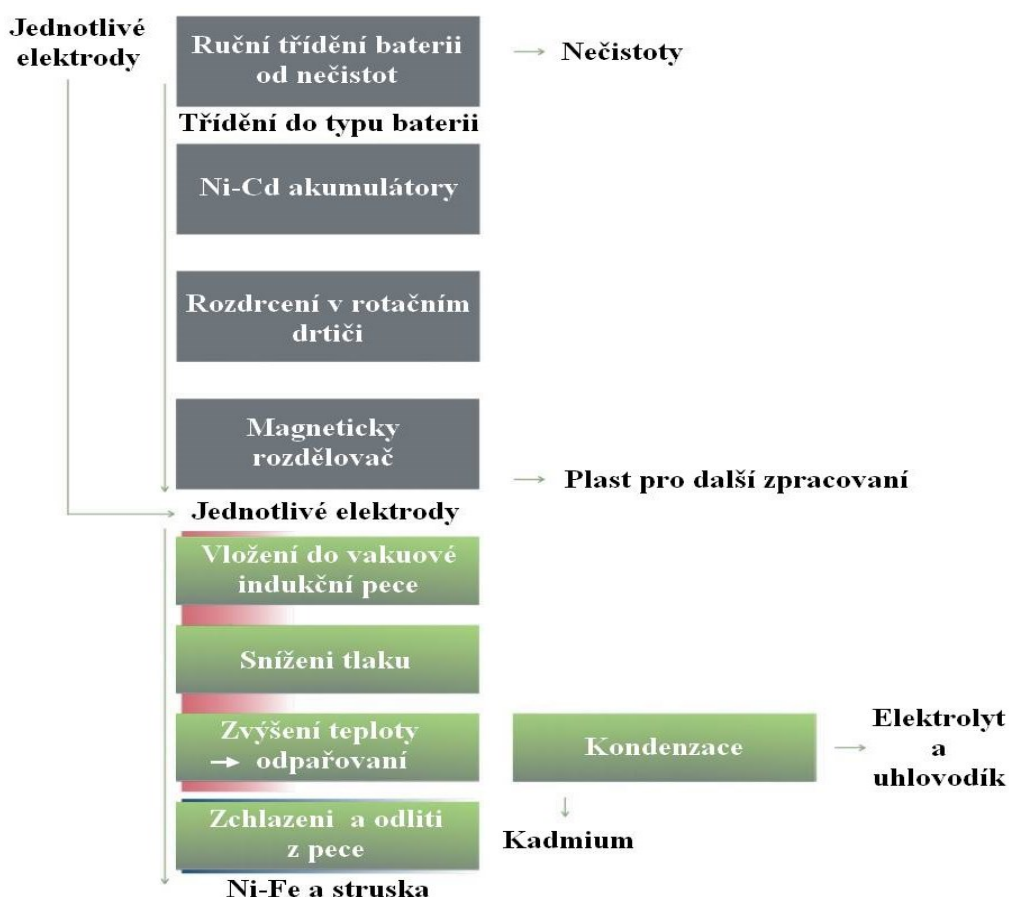
Obr. 3.9 – Kapsová záporná elektroda [21]

Separátor

Dělají se z pryžových nebo PVC tyčinek vkládané mezi kladné a záporné elektrody do drážek, které jsou už při výrobě elektrod vylisované. Ze separátoru, který je plošný, se používá síťovina z polypropylénu. [20]

3.3.1 Recyklace alkalických nikl-kadmiových akumulátorů

V Evropě existují třeba tyto podniky, které se zabývají recyklací nikl-kadmiových akumulátorů. Společnost SNAM ve Francii, Accurec v Německu a SAFT, která je ve Švédsku. Všechny tyto firmy se snaží vypouštět co nejméně emisí do životního prostředí a snižovat ceny pro své zákazníky, ale i přesto je to finančně náročná technologická recyklace kvůli obsahu těžkého kovu kadmia. Informace o technologickém zpracování si každá firma hlídá. Každá firma má patentované své metody a proto je těžké získat jejich přesný technologický popis. Obecný popis je zveřejněný na obrázku 3.10. [6, 7, 14]



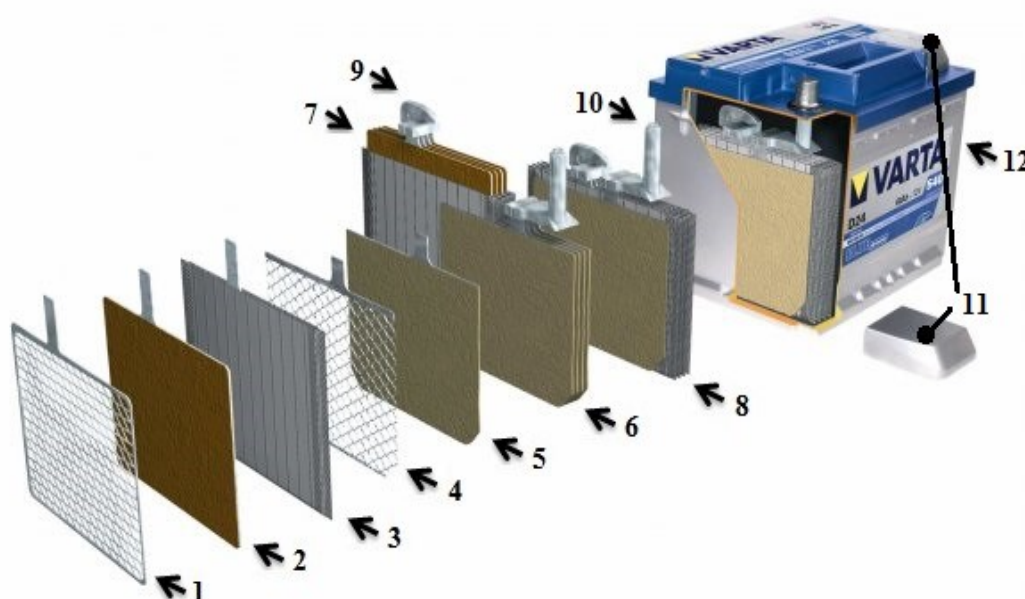
Obr. 3.10 – Obecné recyklační schéma firmy Accurec z Německa [7]

Další obecný popis technologie zpracování nikl-kadmiových akumulátorů

Nejdříve se z akumulátorů odsaje kapalný elektrolyt, který použijeme ke změně pH v odpadních vodách ve firmě. Druhý krok je oddělit od sebe kladné a záporné elektrody. Kladná elektroda se upravuje v pecích s elektrickým obloukem nebo v rotační peci. Záporná elektroda se zpracovává s malým množstvím uhlíku v podtlakové atmosférické peci při teplotě 900°C, kdy se kadmium vypařuje z elektrody a následně kondenzuje ve vodní lázni do formy. Kadmium ve tvaru koulí a tyček je prodáváno hlavně výrobcům alkalických baterií. [14]

3.4 Konstrukce olověných akumulátorů

Olověné akumulátory se pohybují v poměrně nízkých cenách, jsou spolehlivé, mají uspokojivý výkon, dobrou účinnost a vyspělejší technologii výroby, proto olověné akumulátory patří mezi nejběžnější používané autobaterie. Tyto akumulátory mají dvě olověné elektrody, které spojují aktivní hmotu a jsou ponořené v kyselině. Nejpoužívanější je kyselina sírová s destilovanou vodou v poměru od 38% až 41%. Měla by mít okolo tisíc cyklů nabití a vybití, nebo by měla vydržet nejméně 3 roky. Konstrukci akumulátoru můžeme vidět na obrázku 3.11. [14, 22]



Obr. 3.11 – Konstrukce olověného akumulátoru [23]

Legenda:

1. Kladná mřížka
2. Kladná mřížka s aktivní hmotou
3. Kladná elektroda v separátoru
4. Záporná mřížka
5. Záporná mřížka s aktivní hmotou
6. Záporná sada
7. Kladná sada
8. Článek
9. Spojovací můstek
10. Pólový vývod
11. Ochranný kryt
12. Nádoba

Elektrody a aktivní hmoty

Akumulátor se skládá ze dvou druhů elektrod, z kladných a záporných, ve kterých je zalisovaná aktivní hmota. Složení aktivních hmot je výrobním tajemstvím, ale základ směsí u kladné hmoty (Obr. 3.14) se skládá z PbO_2 (oxid olovičitý) a u záporné hmoty (Obr. 3.15) se skládá z houbovitého olova. Existuje několik typů tvarů elektrod. Velkopovrchové elektrody, které se používají jen pro kladné elektrody. Velkopovrchové elektrody jsou objemově větší a váží více než klasické elektrody, ale mají delší životnost. Jsou z čistého olova nejméně z 99,95% a používají se pro železniční vozy. Elektrody mřížkové, které se vyrábějí jak záporné (Obr. 3.12), tak i kladné (Obr. 3.13) z tvrdého olova. Jsou lehčí, ale mají kratší životnost a používají se pro startovací akumulátory, nebo elektrody diskové, které se vyrábějí kladné a záporné z čistého olova, jsou tlustší a používají se pro válcové staniční baterie. Skříňkové elektrody jsou jen kladné a zabraňují vypadávání hmoty. Konstrukce je sestavena z dvou snýtovaných mřížek, které jsou z obou stran uzavřeny perforovaným olověným plechem. Mají dlouhou životnost, mechanickou odolnost a používají se ve staničních akumulátorech. Elektrody trubkové či pancířové, se používají jen kladné a skládají se z trubiček z kyselinovzdorného materiálu jako je pryž, polyester, polypropylen, nebo skleně tkaniny. Trubička je naplněna aktivní hmotou a ve středu trubičky prochází olověný trn, který vede elektricky proud. Životnost je dlouhá, jsou menší, lehčí oproti velkopovrchovým konstrukcím a používají se u dopravních, trakčních akumulátorů. Elektrody spirálové jsou kladné i záporné a stáčí se do svitku z ohebných tenkých pásů. [24]



Obr. 3.12 – Kladná elektroda



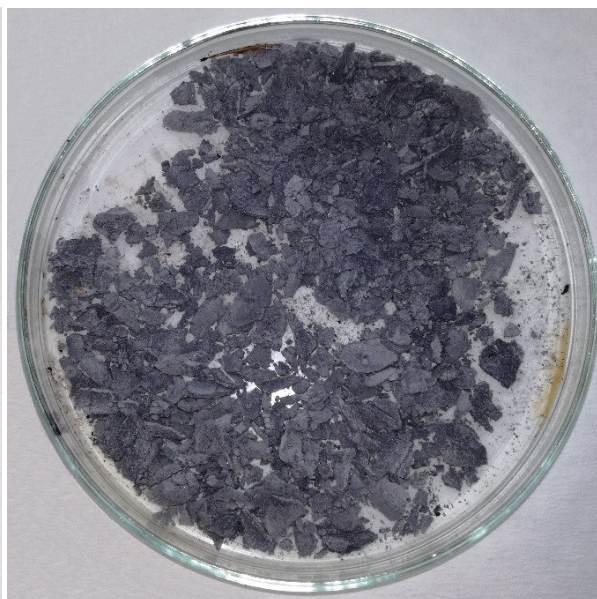
Obr. 3.13 – Záporná elektroda

Legenda:

1. Proudový praporec
2. Rám
3. Mřížky



Obr. 3.14 – Kladná aktivní hmota



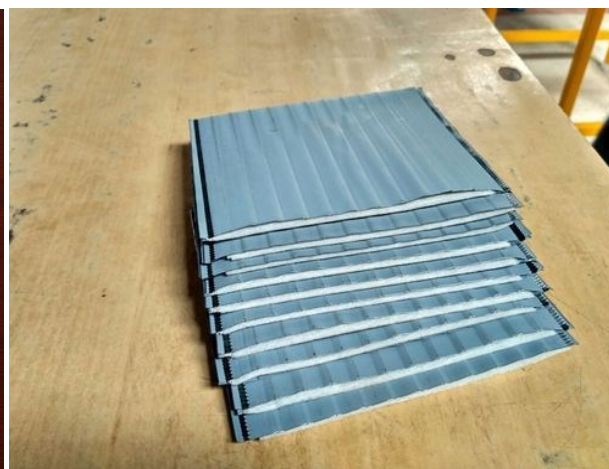
Obr. 3.15 – Záporná aktivní hmota

Separátor

Rozděluje elektricky záporné elektrody od kladných elektrod. Musí zabránit zkratu mezi elektrodami a omezit přechod iontů kovu z elektrod od jedné polaritě k druhé polaritě, ale zároveň musí propouštět elektrolyt, dobře odolávat agresivnímu prostředí a nesmí zvyšovat elektrický odpor. Separátor je po celé ploše elektrod a to buď ve tvaru U do, kterých se zasouvají kladné elektrody nebo jsou jen na bokách elektrod ve tvaru I. Mezi některé nejstarší materiály pro oddělovače patří dřevěné dýhy (olše, topol, lípa, bříza, osika) a perforované, zvlněné PVC. V dnešní době se používají především skleněné mikrovlákná (Obr. 3.16), impregnovaný papír, vysokomolekulární polyetylén (PE-UHMW), které můžeme vidět na obrázku 3.17 a mikroporézní PVC, nebo pryž. [24]



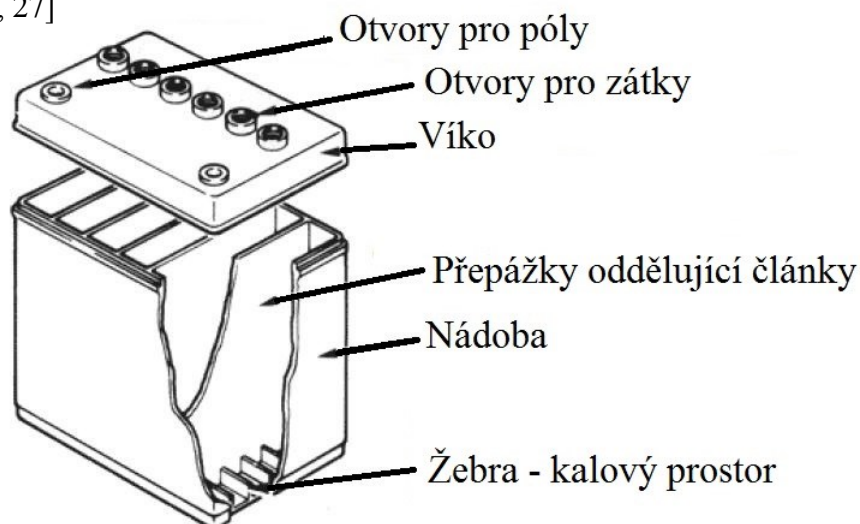
Obr. 3.16 – Separátor ze skleněnými mikrovlákný [26]



Obr. 3.17 – Vysokomolekulární polyetylenový separátor [25]

Akumulátorové nádoby a víka

Nádoba by měla vydržet v agresivním prostředí, jako je elektrolyt. Měla by se deformovat vůči teplotě v předepsaném rozsahu. Musí být lehká a mechanicky pevná, ale ne křehká. Vyrábí se jako nádoba s jednou komorou pro jeden článek, nebo monobloky pro šestičlánekové (Obr. 3.18), tříčlánekové a dvoučlánekové. Nejčastější materiál pro nádoby olověných akumulátorů, se používá polypropylén (PP), styrolakrylnitril (SAN), směs akrylové pryskyřice s butadienovou pryží (ABS), kopolymer polypropylénu s polyetylénem (PPE) a akrylostyrénová pryskyřice (AS). Výhodou průsvitných plastových nádob je, že můžeme kontrolovat výšku hladiny elektrolytu bez sundávání ventilu. Dole u nádob je kalový prostor, který slouží k ukládání kalu z odpadající aktivní hmoty elektrod a je navržen, tak aby dokázal nahromadit kal po celou dobu životnosti baterie. Víka jsou hermeticky zatavené k nádobám a jsou v nich otvory pro zátky, ventily, nebo pro přívod vzduchu. Materiál je stejný jako u nádob. [14, 24, 27]



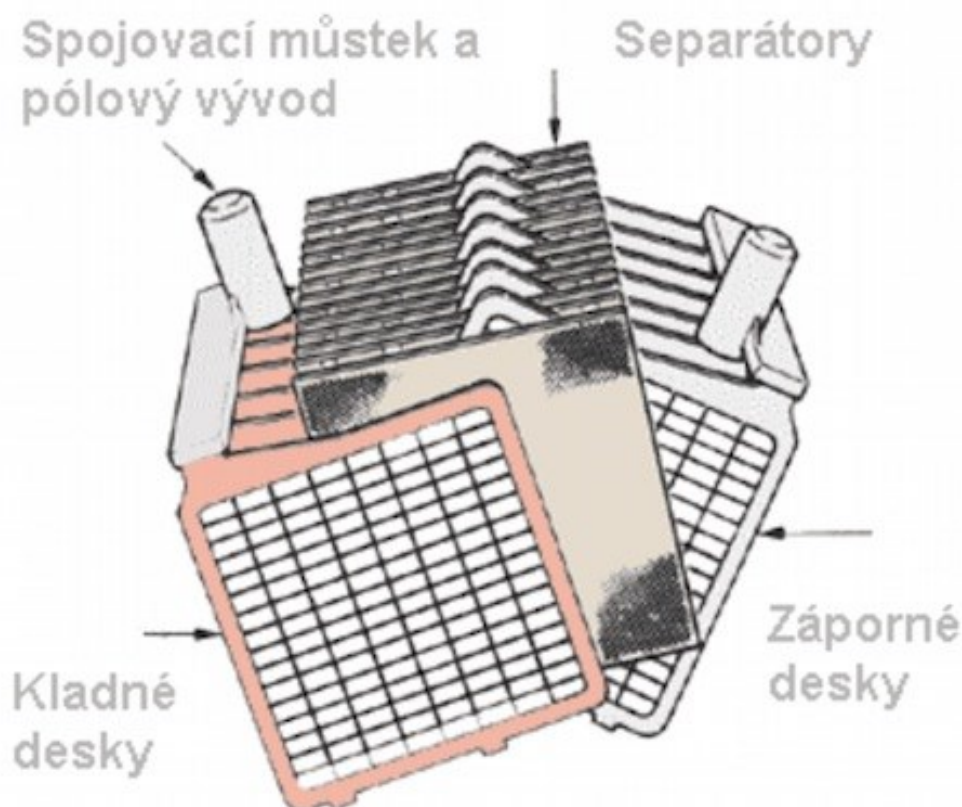
Obr. 3.18 – Akumulátorová nádoba a víko [28]

Zátky a ventily

V automobilovém akumulátoru slouží zátky a ventily k tomu, aby oddělily vnitřní prostor baterie od vnějšího prostředí, ale při vzniku plynu v akumulátoru, když pracuje, musí klást minimální odpor, aby se v člancích nepřekročil maximální přípustný tlak. Dále slouží k možnému dolívání destilované vody do akumulátoru. Podle konstrukce je dělíme na zátky bezpečnostní, které zabraňují k vznícení třaskavé směsi uvnitř článku, od zážehu z vnějšího prostředí. Plynotěsné zátky, které se sundávají jen při dolívání destilované vody a při měření. Zátky pro zachycení aerosolu (vysoušení plynu), které zachycují aerosolu při úniku vodíku a kyslíku. Rekombinační zátky s katalyzátorem dokážou spojovat kyslík a vodík, vznikající elektrolýzou vody v elektrolytu znovu na vodu. Nejčastější materiál je plast, ale můžeme se setkat i s keramikou. [14, 24]

Díly pro spojování článku a pólové vývody

Každý samotný článek spojujeme s dalším článkem, pomocí spojovacího můstku. Spojky a pólové vývody se vyrábí z tvrdého, měkkého olova nebo z mědi. Můstky dělíme podle druhu spojů na rozebíratelné a nerozebíratelné. Nerozebíratelný spoj má menší přechodový odpor, který se při stárnutí baterie nemění a spojuje se přivařením. Rozebíratelný spoj je spojen pomocí šroubu a matic. Výhodou tohoto spojení je snadné rozebírání a spojování, ale nevýhodou je přechodový odpor, který ještě časem roste. Na obrázku 3.19, můžeme vidět jeden samotný článek, který se potom spojuje pomocí spojky s dalším článkem. [24]



Obr. 3.19 – Složení jednoho článku v akumulátoru [29]

Elektrolyt

Pro olověné akumulátory se jako elektrolyt používá kyselina sírová (H_2SO_4) a hustotu při 20°C má okolo $1,26 \text{ g/cm}^3$ přičemž se hustota mění podle teploty. Můžeme se taky setkat s názvem akumulátorová kyselina. V elektrolytu je kyselina sírová zastoupena kolem 62% a destilované vody kolem 38%. [14]

3.4.1 Recyklace olověných akumulátorů v Kovohutí Příbram nástupnická, a. s.

Z historie se o společnosti dovídáme od roku 1779, kdy byl postaven Vojtěšský důl, který produkoval velké množství rudy, že stará huť u Podlesí nemohla pokrýt jejich nároky. Jan Antonín Alis (1732-1801) se tedy rozhodl vybudovat novou modernější huť na místě, kde od roku 1632 stala stará huť, která zpracovávala rudu z okolí. Důvod proč si vybral takové místo, bylo zásobování hutě vodou z Obecnického potoka a z Litavky. V roce 1786 se začala stavět nová huť a dokončena byla v roce 1793. Postavilo se skladiště rud, uhelna, zkušebna, sháněcí pec, pražírna, tavírna se čtyřmi malými pecemi a s prašnými komorami. V 19. století patřila huť mezi nejvýznamnější dodavatele stříbra a olova v Evropě, kdy její podíl v rakouské monarchii byl mezi 80-90%. Po první světové válce se stal podnik majetkem Československého státu a z německého názvu Die k.k. Silber und Bleihütte zu Příbram se stal Státní huť na stříbro a olovo v Příbrami, což ale netrvalo dlouho a v roce 1951 se přejmenovala na Kovohutě Příbram. V roce 1972 se zastavilo dodávání primárních surovin a jen se dodávaly sekundární zdroje. Takže se začalo recyklací olověných akumulátorů a dalších odpadů, ale nastaly problémy s technologií, které se vyřešily až v roce 1997 s novou pecí, z níž bylo možné z olověného akumulátoru získat zpět čisté olovo v kvalitě 99,97 % Pb i různých dalších slitin, které se pak mohou použít na výrobu dalších výrobků. [30, 31]

Technologie zpracování olověných akumulátorů

Výhodou zpracování odpadu v šachtové peci je ten, že struska, která vznikla tavením, obsahuje nízký obsah olova (méně než 2 %), které už nemůžeme dále rozpustit či vyluhovat. Tuto strusku pak znovu vracíme do procesu, kde se používá jako struskotvorná přísada a je v maximální možné míře technologicky využita. Polypropylen, se separuje, upravuje a recykluje, který je obsažen v automobilovém akumulátoru. Až 80 % recyklovaného olověného odpadu tvoří akumulátory, zbytek to jsou třeba kusové olovo, prachové materiály s obsahem olova, nebo ochranné olověné pláště kabelu. Recyklace má čtyři základní kroky po přivezení odpadu do firmy. [32]

Skladování odpadů v systémových boxech

Odpad, který je dovezen do areálu Kovohutí, se skladuje na zabezpečeném místě. Přijmou jen odpad, o kterém mají potřebnou dokumentaci, která je daná zákonem. Dovoz těchto odpadů je zabezpečený normovanými nádobami, které zamezí úniku látek do okolního prostředí, jako je třeba elektrolyt. Ve sběrných nádobách je umístěn olověný akumulátor, který se dá do systémových boxů. V dalších systémových boxech (Obr. 3.20) je uloženo železo, koks, struskotvorné přísady (vápenec, sklo), vratná struska (Obr. 3.21) a akumulátory bez kyseliny, případně kovonosné frakce z akumulátorů. Tyto systémové boxy slouží k rozdělení odpadu a ty pak jdou do vsázky. [32]



Obr. 3.20 – Systémové boxy



Obr. 3.21 – Vratná struska

Příprava a odměření vsázky

Zbavení elektrolytu obsahující v olověném akumulátoru, se dělá pomocí jeřábu, který vezme svým polypovým drapákem (Obr. 3.22) akumulátory a jak je zvedne do výšky zhruba 12 metrů, tak zmáčkne baterie a pustí je do vybetonované jámy, kterou můžeme vidět na obrázku 3.23, o rozměrech 18 x 30 metru a hloubky 2,5 metru, kde se o zem obal baterie poruší ještě víc a kyselina vyteče. Jáma je zabezpečena proti úniku kyselin do půdy a pomocí čerpadla se kyselina přečerpá do bezpečnostních nádrží, které jsou následně převezeny k neutralizaci další firmou. Takto kyselinou zbavené akumulátory se přemístí do systémových boxů. Další krok je příprava vsázky, kterou tvoří suroviny s obsahem olova, koks, vratná struska, struskotvorné přísady a železo o celkové váze 30 tun. Zdrojem olova jsou akumulátory a ostatní odpady s obsahem olova. Hořením koksu vzniká teplo, nezbytné pro tavení vsázky, koks je taky zdrojem uhlíku pro tvorbu redukčního plynu. Železo nám pomáhá oddělit síru, která je obsažená v akumulátorech, protože železo a síra tvoří sulfid železa, který je hlavní součástí takzvaného kamínku, společně s olovem a mědí. Kamínek je externě využíván například pro sanaci povrchových dolů. Po oddělení kamínku od strusky se vratná struska vrací zpět do šachtové pece. Správné chemické složení vsázky zajistí co nejčistší olovo a nežádoucí látky, aby se, tak dostaly právě do strusky, nebo do kamínku. Taky se může do vsázky přidávat elektroodpad například počítačové desky. Vyrobené surové olovo pak obsahuje (palladium, zlato, stříbro), které se pak dostanou ze surového olova rafinací. [32]



Obr. 3.22 – Polypový drapák



Obr. 3.23 – Vybetonovaná jáma s akumulátory

Roztavení vsázky a odlévání surového olova

Vsázka se dávkuje sazebnou a klesá k nížejší šachtové peči. Proti vsázce proudí plyn, který vsázku taví a redukuje. Zdrojem tepla je hoření koksu. Pro zlepšení hoření se používá kyslík, který je vháněn, aby obohacoval prostor, hoření koksu v peci. Nebezpečné zplodiny jsou z pece odtažovány pro úpravu jejich složení, aby následně mohly být vypuštěny do ovzduší. Pomocí soustavy dohořivacích komor (Obr 3.24), ve kterých je pět hořáků pro zvýšení teploty nad 850°C se přemění nebezpečné organické látky na konečné produkty hoření. Potom se zplodiny ochladí na méně jak 200°C . Prachové částice zachycené na odlučovači, se vracejí do šachtové pece. Za filtry už prochází spaliny, které splňují normy a komínem proudí do ovzduší. Roztavené olovo v peci má teplotu okolo 1000°C až 1100°C a na povrchu olova je kamínek a struska, které jsou odlévány do speciálních nádob ve tvaru V, ve kterých zchladnou a vyklopí se, aby se mohla oddělit struska od kamínku. Odpich je v intervalech 15-20 minut. Tekoucí olovo se přes výpustní sifon v peci vypustí do tzv. předpecí, kde se shromažďuje a odtamtud jde do forem, který můžeme vidět na obrázku 3.25. Surové a zchladené olovo, které se vytáhne z formy má hmotnost kolem 1500 kg, ale stále má v sobě mnoho nečistot a proto musí projít rafinací. [32]



Obr. 3.24 – Dohořivací komory



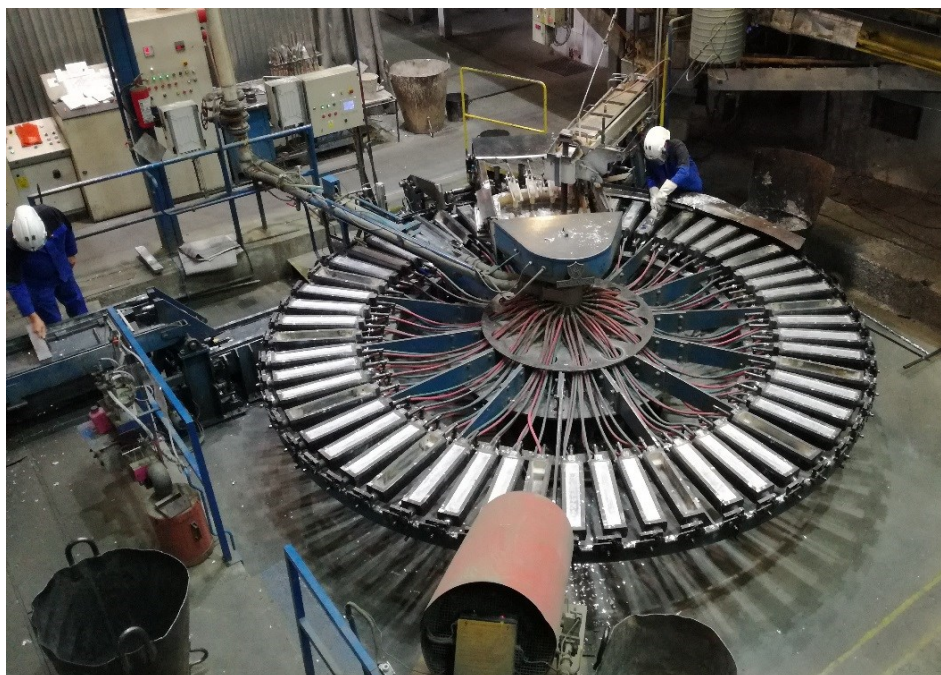
Obr. 3.25 – Olovo tekoucí do předpecí

Rafinace surového olova a lití olova do normovaného tvaru

Rafinace surového olova probíhá v rafinačních kotlích (Obr. 3.26). Před rafinací se surové olovo roztaví v kotli, což trvá až deset hodin. Teplota tavení olova je 327°C . Následně provádíme rafinaci, která spočívá v odstraňování nečistot (příměsí), pro každou nečistotu se používá jiná metoda k jejímu odrafinování. Přidáme-li síru nebo směs pyritu a síry, tak síra na sebe váže měď a vznikne z toho černý prach na hladině taveniny olova, který odstraníme a dál zpracujeme v bubnové peci. V dalším rafinačním kotli tryskou do olova vháníme kyslík a ten reaguje s cínem a na povrchu vznikne žlutý prach, který odstraníme. Stejně tímhle způsobem rafinujeme společně arsen i antimon, ale pod jinou teplotou, než jaká byla u rafinace cínu. Přidáním zinku vznikne na povrchu pěna obsahující drahé kovy, ale v olovu zůstane 0,5 % zinku, který rafinujeme ve speciálním vzduchotěsném kotli, ve kterém uděláme vakuové prostředí a zinek ve formě par kondenzuje na krystalizačním zařízení. Podstoupení všech rafinačních kotlů dostaneme rafinované olovo, které je legováno, podle požadavku zákazníka, nebo podnikové normy. Poslední operace je lití olova nebo olověných slitin, licí kotle jsou vybaveny vypustí a napojené na licí zařízení, z kterého olovo teče do formy. Formy jsou v otočném karuselu (Obr. 3.27), který se pomalu otáčí, aby se stihlo olovo vrátit do tuhého skupenství, než se otočí o 360° . Pote je vyklepnuté z formy na pás. Hmotnost jednoho odlitku je přibližně 40 kg. Čisté olovo a olověné slitiny jsou nejčastěji expedovány k výrobcům akumulátorů. [32]



Obr. 3.26 – Rafinační kotel



Obr. 3.27 – Otočný karusel

Technologie bubnové pece

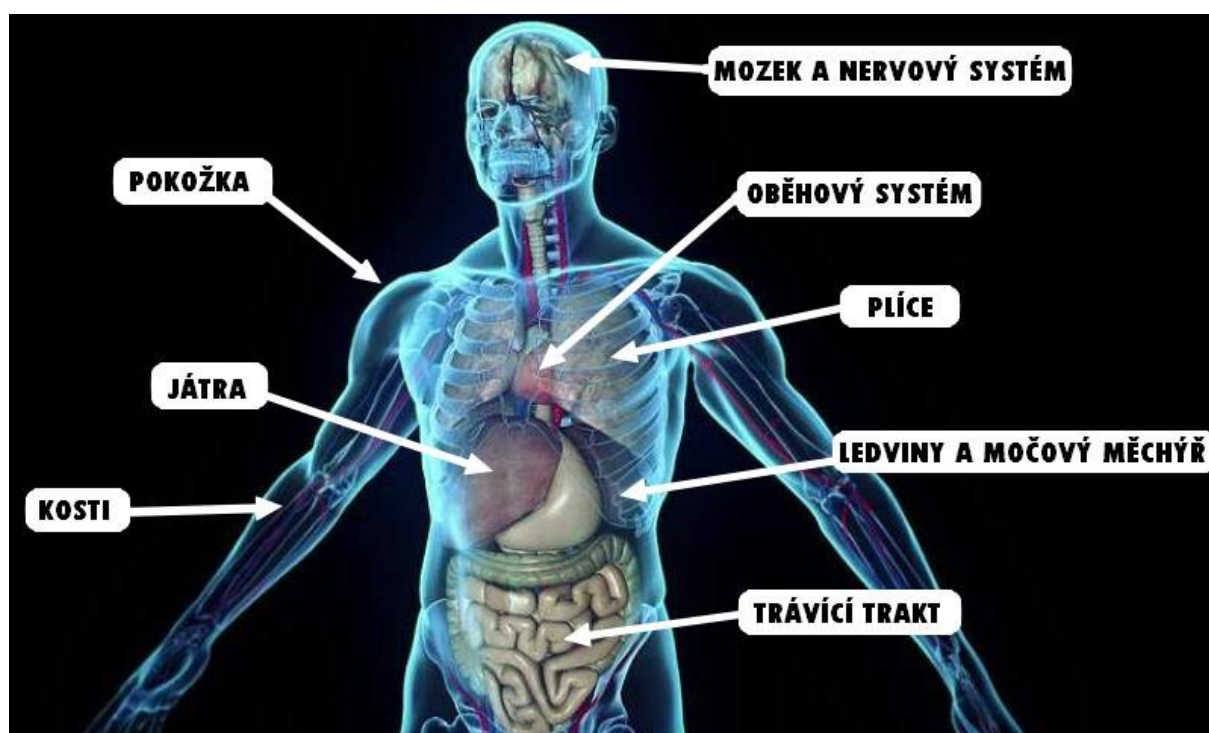
V bubnové peci se zpracovávají zejména vlastní výrobní odpady z procesu rafinace olova nebo externí jemnozrnné materiály (s obsahem zájmových kovů jako jsou cín, olovo a antimon) a úlet, který je zachycen na odlučovači bubnové pece. Průměr bubnové pece je 3 m. Naplní se dávkovacím otvorem na přední straně pece a uzavře se, který můžeme vidět na obrázku 3.28. Potom se v bubnové peci pustí hořák a roztočí se. Touto technologií získáme surové olovo, ale i strusku, u které se upřednostňuje její technologické využití před skládkováním. [32]



Obr. 3.28 – Přední strana bubnové pece

4 Ekologické hledisko

Těžké kovy neboli také toxické kovy jsou brány jako jedna z velkých hrozeb pro životní prostředí. Jsou také karcinogenní a teratogenní. Mezi zvláště nebezpečné kovy patří olovo a kadmium, které máme v akumulátorech a vliv na člověka můžeme vidět na (Obr. 4.1). Zabránit styku organismu s těmito kovy je zcela nemožné, ale dá se je určitými kroky omezit. Můžeme je omezit bezpečnou a správnou technologií. Recyklace olověných a alkalických-kadmiových akumulátorů, které by jinak byly, a tím by se mohly znečistit životní prostředí a také přejít do potravinového řetězce. Olovo, které se nachází v olověných akumulátorech se do organismu dostává především trávicím traktem a dýchacími cestami. Způsobuje poškození ledvin, jater, kardiovaskulárního a nervového systému a při delší kontaminaci se začne ukládat v kostech. Dále ovlivňuje imunitní systém a krevní tvorbu. Kadmium je zase v Ni-Cd akumulátorech a do organismu se dostává přes dýchací a zažívací trakt. Už v malém množství ničí ledviny a játra. [34-36]



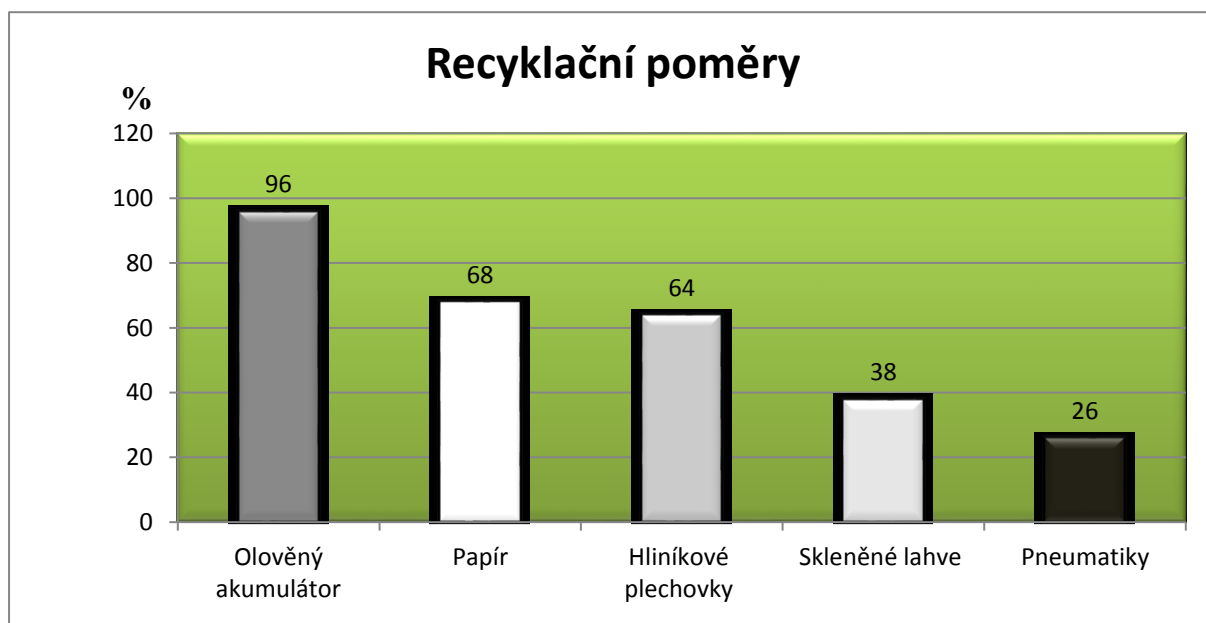
Obr. 4.1 – Některé místa v lidském těle, kde působí kadmium, olovo [37]

5 Ekonomické hledisko

Recyklováním odpadu šetříme těžbu primárních surovin, neboť odpad znovu zpracujeme a získáme druhotné suroviny. Tímto způsobem chráníme životní prostředí, obnovujeme materiál pro opětovné použití, ovlivňujeme ceny surovin na trhu, snižujeme finanční prostředky na skládkování odpadu, snižujeme náklady na těžbu a výrobu kovů z primárních zdrojů.

Recyklovaný odpad olověných akumulátorů se dlouhodobě v ČR pohybuje v rozmezí 70% až 80% z celkového množství olověných akumulátorů, které se dostanou za jeden rok na trh. Nikl kadmiové akumulátory jsou v ČR recyklovány na úrovni 90% až 99% z celkového množství Ni-Cd akumulátorů za rok, které se dostanou na trh. [14, 2]

Recyklovaných olověných akumulátorů je až 96%, oproti skleněným lahvím 38%, papírem, 68%, hliníkovým plechovkám 64% a pneumatikám pouhých 26%. Podrobně v grafu 5.1. Olověné baterie jsou na seznamu nejčastěji recyklovaným spotřebním zbožím na světě. Olověné baterie mají svojí ekologickou životní smyčku. Kdy se u nové olověné baterie použije 60% až 80% materiálu z předchozí baterie, které projdou přísným ekologickým předpisům k recyklaci. [33]



Graf 5.1 – Grafické znázornění recyklačního poměru mezi různými předměty [33]

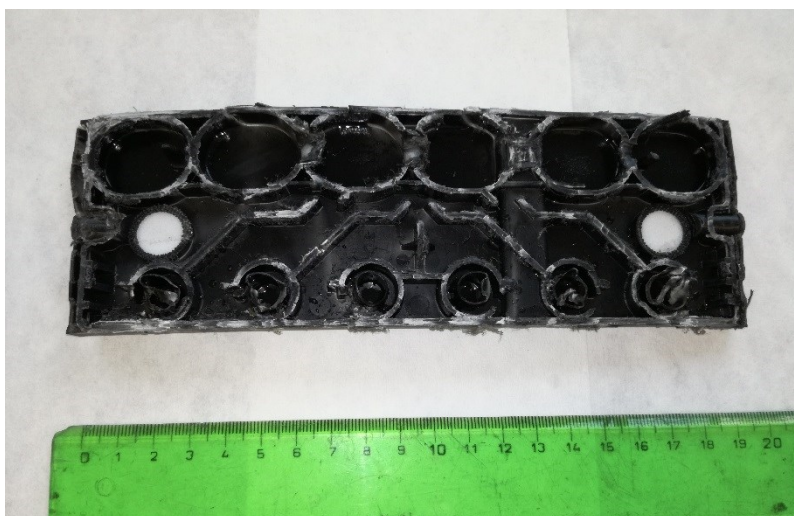
6 Praktická část

Pro praktickou část mé bakalářské práce jsem si vybral 6-ti článkový, 12V olověný akumulátor o kapacitě 45Ah (Obr. 6.1), na kterém jsem provedl materiálovou analýzu. Analýzu jsem provedl v laboratoři VŠB-TUO, Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace.



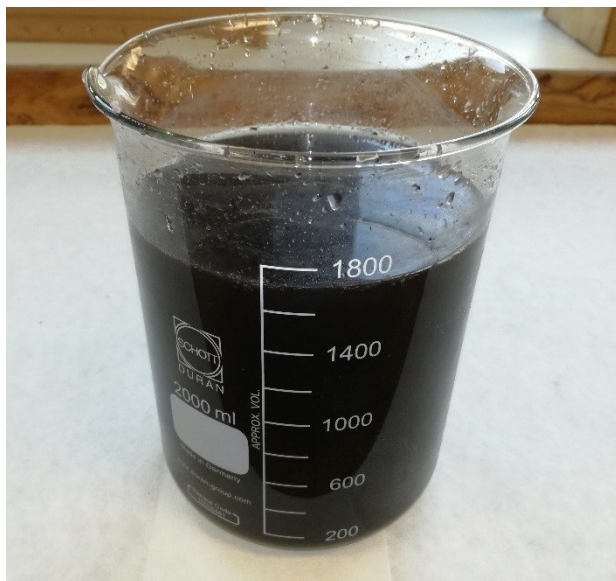
Obr. 6.1 – Olověný akumulátor značky STARTER PLUS

Postup práce byl následující. Na laboratorní stůl jsem položil olověný akumulátor, ze kterého jsem nejdříve odstranil pomocí šroubováku a kladívka labyrintovou zátku (Obr. 6.2), která byla svařena s víkem.



Obr. 6.2 – Labyrintová zátka

Následně, jsem odlil elektrolyt do laboratorní kádinky ze všech článků (Obr. 6.3) a odstranil papírové části (Obr. 6.4).

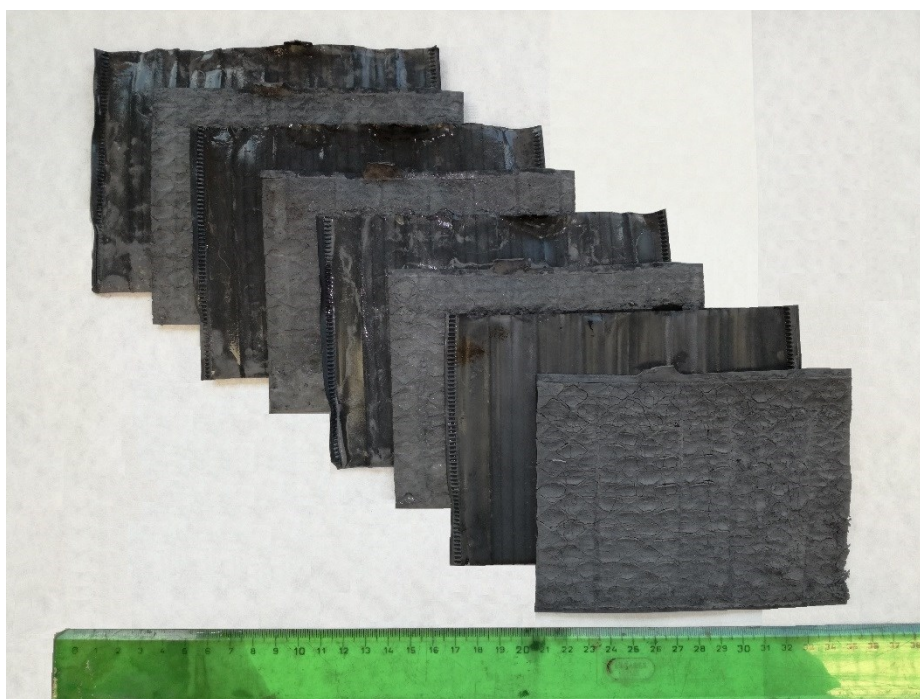


Obr. 6.3 – Elektrolyt



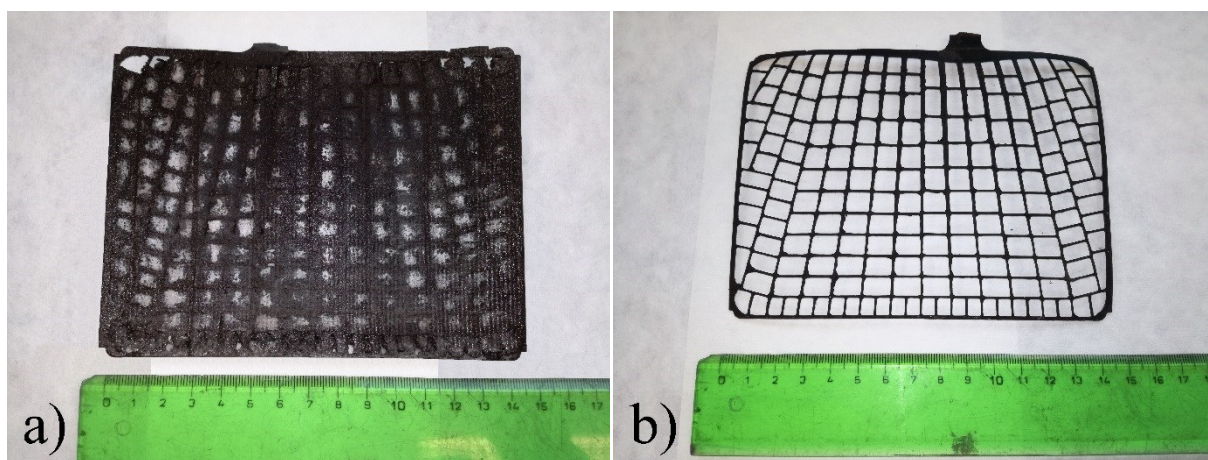
Obr. 6.4 – Papír

Dále jsem mechanicky s ruční kotoučovou bruskou odstranil bok nádoby akumulátoru, pro snadnější přístup k jednotlivým článkům. Se šroubovákem a s kladívkem jsem odsekl část materiálu u proudového praporce, který spojoval spojovací můstek s elektrodou jak u kladných, tak i u záporných. Poté jsem odstranil ze všech článků záporné i kladné elektrody s aktivními hmotami a se separátorem (Obr. 6.5).



Obr. 6.5 – Jeden celý článek (kladných a záporných elektrod i hmot a separátory)

Následně jsem je jednotlivě oddělil a to tak, že u kladných elektrod (Obr. 6.6) jsem vysunul separátor (Obr. 6.7) a z kladné elektrody jsem odstranil pomocí malého šroubováku nalisovanou aktivní hmotu (Obr. 6.8), kterou jsem uložil do laboratorní misky.



Obr. 6.6 – Kladná elektroda

a) kladná elektroda s aktivní hmotou b) Kladná elektroda bez aktivní hmoty

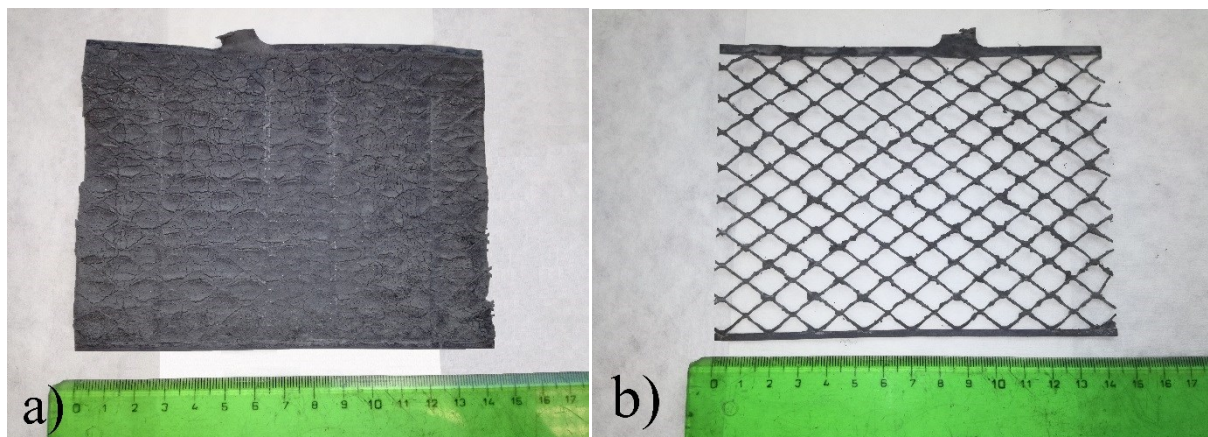


Obr. 6.7 – Separátor



Obr. 6.8 – Kladná aktivní hmota

U záporné elektrody (Obr. 6.9) a záporné hmoty (Obr. 6.10) jsem zvolil podobný postup. Rozdíl byl jen v tom, že záporná elektroda nebyla v separátoru.



Obr. 6.9 – Záporná elektroda

a) záporná elektroda s aktivní hmotou b) záporná elektroda bez aktivní hmoty



Obr. 6.10 – Záporná aktivní hmota

Poté jsem pomocí kotoučové brusky oddělil kladné a záporné spojovací můstky (Obr. 6.11) od nádoby a vysunul kladný a záporný pólový vývod (Obr. 6.12) od víka akumulátoru.



Obr. 6.11 – Spojovací můstek



Obr. 6.12 – Pólový vývod

Všechny díly jsem postupně zvážil i také pouze plastový materiál (Obr. 6.13) a hmotnosti dopsal do tabulky 6.1. Nepřesnosti ve vážení jsou dány technologií separováním akumulátoru.

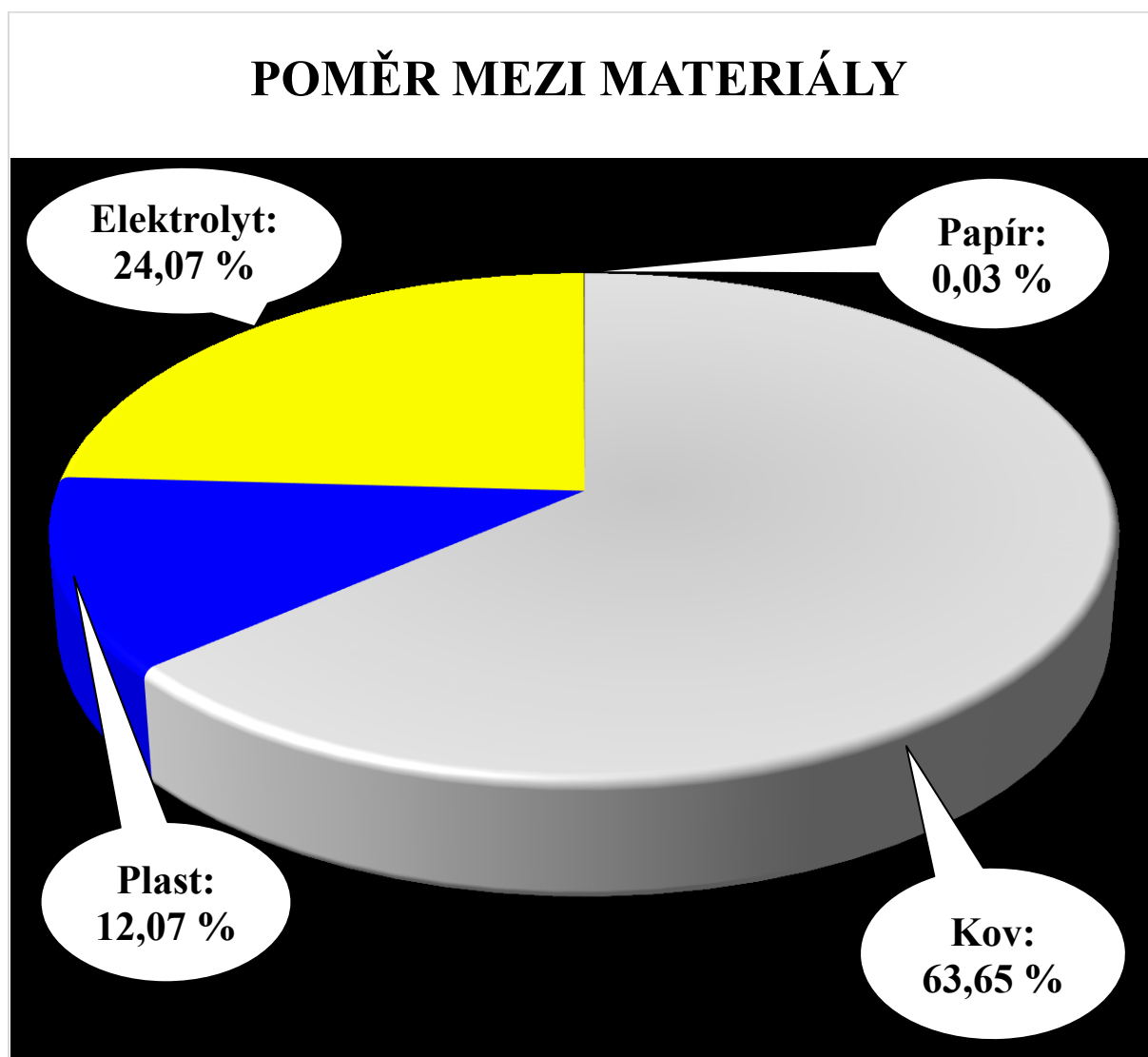


Obr. 6.13 – Plast

Tab. 6.1 – Hmotnost jednotlivých částí v olověném akumulátoru

Zvážené části akumulátoru	Hmotnost [kg]
Celý akumulátor	10,6520
Akumulátor bez elektrolytu	8,1055
Elektrolyt	2,5465
Labyrintová zátka	0,0425
Papíry	0,0035
1 celý článek (4krát separátor a 4krát kladné a záporné elektrody s aktivními hmotami)	1,0189
6 článků	6,1134
Záporná elektroda s aktivní hmotou	0,0985
Záporná elektroda bez aktivní hmoty	0,0279
Záporná hmota	0,0683
Kladná elektroda s aktivní hmotou	0,1390
Kladná elektroda bez aktivní hmoty	0,0388
Kladná hmota	0,0995
Separátor	0,0170
1 spojovací můstek záporné elektrody	0,0745
1 spojovací můstek kladné elektrody	0,0675
5 spojovací můstek záporné elektrody	0,3725
5 spojovací můstek kladné elektrody	0,3375
Záporný pólový vývod	0,1595
Kladný pólový vývod	0,1630
Nádoba s víkem a labyrintovou zátkou	0,8440

Z tabulky vidíme, jakou hmotnost mají jednotlivé součástky. V grafu 6.1 vidíme zastoupení kovu okolo 63,65 %, plastu je 12,07 %, elektrolytu 24,07 % a papíru 0,03 %.



Graf 6.1 – Grafické zastoupení základních skupin materiálu v jednom olověném akumulátoru o celkové hmotnosti 10,65 Kg

Závěr

Tato bakalářská práce se zaměřila na automobilové akumulátory a jejich recyklaci. Úvodní kapitoly práce jsou zaměřeny na pojem recyklace, možnosti zpracování olověných akumulátorů u nás i ve světě. V literární rešerši jsem rozdělil recyklaci na olověné a nikl-kadmiové akumulátory. Dále jsem charakterizoval pojem recyklace materiálů a technologie s nimi související.

V další kapitole jsem se zabýval popisem známých postupů při recyklaci automobilových akumulátorů. Popsal jsem konstrukci akumulátorů a také recyklační technologie s nimi spojené. Také jsem popsal systém recyklace v našem největším závodě pro recyklaci olověných akumulátorů v Kovohutích Příbram nástupnická, a.s.

Současně jsem se také zaměřil na ekologickou a ekonomickou stránku problematiky. Recyklovaný odpad olověných akumulátorů se dlouhodobě v ČR pohybuje v rozmezí 70% až 80% z celkového množství olověných akumulátorů, které se dostanou za jeden rok na trh. Nikl - kadmiové akumulátory jsou v ČR recyklovány na úrovni 90% až 99% z celkového množství Ni-Cd akumulátorů za rok, které se dostanou na trh.

Hlavním cílem bakalářské práce bylo získání přehledu o technologických, ekonomických a ekologických možnostech současných technologií pro recyklaci akumulátorů a zisk olova jako druhotné suroviny.

V samotné praktické části bakalářské práce jsem mechanicky rozebral olověný akumulátor v laboratořích Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace. Jednotlivé části jsem zdokumentoval a provedl materiálovou analýzu.

Závěrem je možné zdůraznit, že se akumulátorový odpad jeví jako perspektivní zdroj olova, který je potřeba ekonomicky a ekologicky využít, aby se nestal hrozbou pro životní prostředí, ale byl obnovitelným zdrojem a výhodnou druhotnou surovinou.

Použitá literatura

- [1] PUSTĚJOVSKÁ, P., KARDAS, E. Energetické využití odpadů s ohledem na životní prostředí /Odzysk energii w odniesieniu do środowiska. Monografie. VŠB-TU Ostrava, Centrum ENET, Ostrava: AMOS repro, spol. s r.o., 2014, 100 s. ISBN 978-80-248-3383-5.
- [2] BROŽOVÁ, S., KONSTANCIÁK, A., VÁŇOVÁ, P., JURSOVÁ, S. PUSTĚJOVSKÁ, P., INGALDI, M., KARDAS, E. Možnosti recyklace vybraných materiálů /Możliwość recyklingu wybranych materiałów. Monografie. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014, 100 s. ISBN 978-80-7204-880-9.
- [3] BROŽOVÁ, S., MALCHARCZIKOVÁ, J., VÁŇOVÁ, P., JONŠTA, P., PUSTĚJOVSKÁ, P., BURKOVÍČ, R., BASELOVÁ, L., ŠTĚPÁNEK, J., DOSTÁL, V. Elektroodpad – analýza a možnosti využití. Monografie. VŠB-TU Ostrava, FMMI, Ostrava: Gep Arts s.r.o., 2008, 99 s. ISBN 978-80-248-1867-2.
- [4] FRANKJA2, Recyklace [online]. 28 Leden 2016 [cit. 2018-3-20]. Dostupné z : <<http://fim2.uhk.cz/wikicr/web/index.php/home/22-ekologie-a-environmentalistika/245-recyklace>>
- [5] HAVLÍNOVÁ, R. Nebezpečný odpad [online]. 4.2.2013 [cit. 2018-3-5]. Dostupné z : <<https://www.jihlava.cz/nebezpecny-odpad/d-493643/p1=80511>>
- [6] SNAM, Alkaline saline batteries [online]. [cit. 2018-2-8]. Dostupné z : <<http://www.snam.com/activites/recycling-snam-next.php>>
- [7] ACCUREC, Recycling of NiCd – batteries [online]. [cit. 2018-2-8]. Dostupné z : <<http://accurec.de/nicd>>
- [8] ECOBAT TECHNOLOGIES, ECOBAT Facilities Europe [online]. [cit. 2018-2-8]. Dostupné z : <<https://ecobatgroup.com/ecobatgroup-en/facilities/uk/hje/index.php>>
- [9] RECYLEX, Business activity description [online]. [cit. 2018-2-10]. Dostupné z : <<http://www.recylex.fr/en,nos-activites,plomb,presentation.html>>
- [10] HOSPODÁŘSKÉ NOVINY, Kovohutě recyklují baterie [online]. 13.6.2001 [cit. 2017-4-10]. Dostupné z : <<http://archiv.ihned.cz/c1-902652-kovohute-recykluji-baterie>>
- [11] BATTERYUNIVERSITY, When Was the Battery Invented [online]. 2018-02-09 [cit. 2017-4-10]. Dostupné z : <http://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented>

- [12] FRONIUS, Historie akumulátoru [online]. [cit. 2018-2-15]. Dostupné z: <https://www3.fronius.com/cps/rde/xchg/SID-03E52A0F-6005B101/fronius_ceska_republika/hs.xsl/28_8177.htm#.Wvh3QLGsaUk>
- [13] BATTERY.CZ, Informace [online]. [cit. 2018-2-15]. Dostupné z: <<https://www.battery.cz/informace/>>
- [14] CENEK,M.,JINDRA,J.,JON,M.,KAZELLE,J.,KOZUMPLÍK,J.,VRBA,J., Akumulátory od principu k praxi. Nakladatelství: Praha: FCC PUBLIC, 2003. 247 s. ISBN 80-86534-03-0
- [15] ISES, s.r.o., Koncepce hospodaření s odpady [online]. Říjen 2002 [cit. 2018-2-27]. Dostupné z: <http://mesto-podebrady.cz/assets/File.ashx?id_org=12349&id_dokumenty=2177>
- [16] MALKOVSKÝ,J. Zpracování vyřazených olověných akumulátorů ve světě. TEI PKO,1980, č.3, s.86-89
- [17] PEMA,Technologie AGM,GEL,EFB [online]. [cit. 2018-3-8]. Dostupné z: <<http://www.autobaterie-pema.cz/cs/technologie-agm-gel-efb.html#.WOfrB31SAdX>>
- [18] POWRSURGEBATTERIES,Marine [online]. [cit. 2018-3-10]. Dostupné z: <<http://www.powrsurgebatteries.com/rv.html>>
- [19] HAMMERBAUER, Jiří, Akumulatory Nife a NiCd [online]. [cit. 2018-3-15]. Dostupné z: <http://www.malavoda.cz/akum_nife_nicd.pdf>
- [20] KOZUMPLÍK,J., Akumulátory motorových vozidel. Nakladatelství: Praha: Nakladatelství dopravy a spojů, 1985. 240 s.
- [21] BOCHEMIE,Všechny produkty [online]. [cit. 2018-3-19]. Dostupné z: <<http://www.bochemie.cz/produkty-odvetvi/material-pro-prumyslove-akumulatory/vsechny-produkty>>
- [22] DOHNAL,Martin,Vliv příměsí elektrolytu na vlastností olověných akumulátorů [online]. Brno 2.2.2016 [cit. 2018-2-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=130365>
- [23] STAVEBNÍ TECHNIKA, Konstrukce, provoz a údržba akumulátorů aneb prodlužte životnost vaší baterie [online]. 5. 8. 2016 [cit. 2018-3-25]. Dostupné z: <<https://www.stavebni-technika.cz/clanky/konstrukce-provoz-a-udrzba-akumulatoru-aneb-prodluzte-zivotnost-vasi-baterie>>

[24] KOZUMPLÍK,J., Olověné akumulátory. Nakladatelství: Praha: Nakladatelství dopravy a spojů, 1975. 244 s.

[25] INDIAMART,Automotive PE Battery Separators [online]. [cit. 2018-3-20]. Dostupné z: <<https://www.indiamart.com/avanth-accumulatur-entp/products.html>>

[26] SUPPLIERLIST,AGM Battery Separator [online]. [cit. 2018-3-20]. Dostupné z: <http://www.supplierlist.com/myproductview_sunnyfengx_299587_380_AGM-Battery-Separator.htm>

[27] MLEZIVA,J., ŠŇUPÁREK, J. Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7

[28] CENEK M. a kolektiv: Akumulátory a baterie. KE1996 Spouštěcí akumulátory, funkce, druhy, vlastnosti, zásady údržby a péče o akumulátory

[29] PEKÁREK,S., Spouštěcí akumulátory, funkce, druhy, vlastnosti, zásady údržby a péče o akumulátory [online]. 25.5.2015 [cit. 2018-3-22]. Dostupné z: <http://www.tznj.cz/uploads/ucebnice_top1/files/03.html>

[30] KOVOHUTÍ PŘÍBRAM, Informace o společnosti [online]. [cit. 2018-4-23]. Dostupné z: <<http://www.kovopb.cz>>

[31] DOSTÁL,J.,KUNICKÝ,Z.,VURM,K. 220 let olověné a stříbrné hutě Příbram 1786 – 2006 [online]. [cit. 2018-4-23]. Dostupné z: <http://www.kovopb.cz/userdata/articles/4/kopb-historie-do-2006_publikace-220let-hute.pdf>

[32] FURKA,D., Recyklace olověných akumulátorů – Kovohutě Příbram [online]. [cit. 2017-4-23]. Dostupné z: <http://elm-fur.wz.cz/AKE_Recyklace_Pb_aku.pdf>

[33] BATTERY COUNCIL INTERNATIONAL, Recycling Batteries [online]. [cit. 2018-3-25]. Dostupné z: <http://batteryCouncil.org/?page=battery_recycling>

[34] SPEKTRUM ZDRAVÍ, Těžké kovy v těle - o jaké kovy jde, co mohou způsobovat, odkud je získáváme a jak se jich zbavit [online]. 9.8.2016 [cit. 2018-3-26]. Dostupné z: <<http://www.spektrumzdravi.cz/tezke-kovy-v-tele-o-jake-kovy-jde-co-mohou-zpusobovat-odkud-je-ziskavame-a-jak-se-jich-zbavit>>

[35] HAVEL,M., GAŽÁKOVÁ,L., VÁLEK,P., Olovo [online]. [cit. 2018-3-26]. Dostupné z: <<http://arnika.org/olovo>>

[36] PETRLÍK,J., VÁLEK,P., Kadmium [online]. [cit. 2018-3-26]. Dostupné z:
<<http://arnika.org/kadmium>>

[37] THEPRESSPROJECT, Anakalufthike neo organo tou anthropinou somatos [online]. [cit. 2018-4-27]. Dostupné z: <<https://www.thepressproject.gr/article/126083/Anakalufthike-neo-organo-tou-anthropinou-somatos>>

Seznam obrázků, grafu a tabulek

Seznam obrázků

Obr. 1.1 – Logo recyklace [4]	2
Obr. 1.2 – Symboly nebezpečných látek [5]	2
Obr. 3.1 – 12 V olověné akumulátory a) akumulátor, který je v automobilu Škoda Felicie b) akumulátor, který je používán v traktorů Zetor 25	6
Obr. 3.2 – Technologie AGM [18]	7
Obr. 3.3 – Technologie GEL [18]	7
Obr. 3.4 – Technologie EFB [18]	7
Obr. 3.5 – Konstrukce Ni-Cd akumulátoru [14]	8
Obr. 3.6 – Kladná aktivní hmota [21]	9
Obr. 3.7 – Záporná aktivní hmota [21]	9
Obr. 3.8 – Kapsová kladná elektroda [21]	10
Obr. 3.9 – Kapsová záporná elektroda [21]	10
Obr. 3.10 – Obecné recyklační schéma firmy Accurec z Německa [7]	11
Obr. 3.11 – Konstrukce olověného akumulátoru [23]	12
Obr. 3.12 – Kladná elektroda	13
Obr. 3.13 – Záporná elektroda	13
Obr. 3.14 – Kladná aktivní hmota	14
Obr. 3.15 – Záporná aktivní hmota	14
Obr. 3.16 – Separátor ze skleněnými mikrovlnky [26]	14
Obr. 3.17 – Vysokomolekulární polyetylenový separátor [25]	14
Obr. 3.18 – Akumulátorová nádoba a víko [28]	15
Obr. 3.19 – Složení jednoho článku v akumulátoru [29]	16
Obr. 3.20 – Systémové boxy	18
Obr. 3.21 – Vratná struska	18
Obr. 3.22 – Polypový drapák	19
Obr. 3.23 – Vybetonovaná jáma s akumulátory	19
Obr. 3.24 – Dohořivací komory	20
Obr. 3.25 – Olovo tekoucí do předpecí	20
Obr. 3.26 – Rafinační kotel	21

Obr. 3.27 – Otočný karusel	22
Obr. 3.28 – Přední strana bubnové pece.....	22
Obr. 4.1 – Některé místa v lidském těle, kde působí kadmium a olovo [38].....	23
Obr. 6.1 – Olověný akumulátor značky STARTER PLUS	25
Obr. 6.2 – Labyrintová zátka.....	25
Obr. 6.3 – Elektrolyt.....	26
Obr. 6.4 – Papír	26
Obr. 6.5 – Jeden celý článek (kladných a záporných elektrod i hmot a separátory)	26
Obr. 6.6 – Kladná elektroda a) kladná elektroda s aktivní hmotou b) Kladná elektroda bez aktivní hmoty	27
Obr. 6.7 – Separátor	27
Obr. 6.8 – Kladní aktivní hmota.....	27
Obr. 6.9 – Záporná elektroda a) záporná elektroda s aktivní hmotou b) záporná elektroda bez aktivní hmoty.....	28
Obr. 6.10 – Záporná aktivní hmota	28
Obr. 6.11 – Spojovací můstek	28
Obr. 6.12 – Pólovy vývod	28
Obr. 6.13 – Plast.....	29

Seznam grafu

Graf 2.1 – Produkce v některých firmách EU v období roku [6-10].....	4
Graf 5.1 – Grafické znázornění recyklačního poměru mezi různými předměty [33]	24
Graf 6.1 – Grafické zastoupení základních skupin materiálu v jednom olověném akumulátoru o celkové hmotnosti 10,65 Kg.....	30

Seznam tabulek

Tab. 6.1 – Hmotnost jednotlivých částí v olověném akumulátoru	29
--	----